

アナリティカルレポート

熱分解ガスクロマトグラフィー/質量分析法による天然皮革微小片の同定

倉田 正治^{®1}, 市川 啓子¹

1 緒 言

裁判科学分野では、革靴で人や物を蹴ったり、革製ベルトで手首を縛ったり締めたり、革製手袋をはめた状態で犯行に及んだりして、起こった事件の解明に有益な物的証拠として人や物に付着した天然皮革微小片を鑑定することがある。これら天然皮革微小片は主に繊維状のコラーゲンから構成されている。コラーゲンのアミノ酸組成は、グリシン (Gly) が全アミノ酸残基の約 1/3、イミノ酸 {プロリン (Pro) とヒドロキシプロリン (Hyp)} が約 2/9 を占める。そして、そのアミノ酸配列は 1 次構造の特徴として Gly-X-Y の繰り返しになり、3 残基ごとに Gly が存在し、Pro の多くは X の位置に、Hyp の多くは Y の位置に存在している¹⁾²⁾。裁判科学分野では、まず顕微鏡で鑑定試料が繊維状であることを検査する。しかしながら、試料は数 mm 角以下の極めて微小なものが多いため、形態の検査からでは天然皮革微小片か否かを判断しにくい場合が多い。そのため、顕微フーリエ変換赤外分光光度法 (顕微 FT-IR) や熱分解ガスクロマトグラフィー/質量分析法 (Py-GCMS) の分析結果から天然皮革微小片か否かを判断している。顕微 FT-IR 分析により試料がアミド系化合物か否かを検査する。また、Py-GCMS の分析により、試料からコラーゲンを構成するアミノ酸の熱分解生成物を検出、解析して、試料の主成分が天然皮革の構成アミノ酸であるか否かを間接的に推定する方法がこれまで報告されている³⁾。この分析法は、繊維状タンパク質である天然皮革と羊毛繊維 (ケラチン) や絹繊維 (フィブロイン) 等の他のタンパク質繊維との識別法としては有効であるが、天然皮革を同定する際の指標物質が明瞭に検出されない欠点がある。また、天然皮革の構成アミノ酸の熱分解生成物は、他の多くのプラスチックの熱分解生成物や油類からも検出されるため、汚染した天然皮革を分析する際には注意を要する。そこで、本研究では、天然皮革微小片を同定する際の指標物質としてコラーゲン由来のジペプチド相当の熱分解生成物 (ジケトジピロールや 2,5-ジケトピペラジン)^{4)~13)} を検出できる Py-GCMS による分析方法を検討した。比較のために天然

皮革の微小片と類似した繊維状タンパク質の一種である羊毛及び絹の各繊維¹⁴⁾¹⁵⁾ についても同じ条件で分析した。また、比較するために Py-GCMS による従来法³⁾ についても行った。その結果、本法は、天然皮革の微小片の同定において従来法より有効な結果が得られたので報告する。

2 実 験

2.1 試 料

牛革製ベルト (A 社製購入)、牛革製ジャンパー (B 社製購入)、豚革製財布 (C 社製購入)、羊革製手袋 (D 社製購入)、カンガルー革製布 (E 社製購入)、駝鳥革製バッグ (F 社製購入)、牛皮由来のコラーゲン (和光純薬工業から購入)、豚皮由来のコラーゲンの粉末 (華舞社製購入)、メリノ羊毛繊維 (オーストラリア産、国立検査機関 G から提供)、絹繊維 (H 社製入手) を分析試料に用いた。分析試料量は、各種動物の革製品の微小片は約 25~100 µg 1 片、比較対照に用いた牛皮由来のコラーゲンは約 100 µg 1 片、豚皮由来のコラーゲン粉末は約 100 µg、羊毛繊維、絹繊維はそれぞれ約 100 µg (長さ約 4 cm を 5 本)。

2.2 Py-GCMS による分析

熱分解装置は日本分析工業製キューリーポイント熱分解装置 JHP-3S を用い、分析条件は熱分解温度 590℃、熱分解時間 6 秒、オープン温度 300℃、ニードル温度 250℃ に設定して測定した。ガスクロマトグラフ質量分析計は島津製作所製 GC-17/QP5050A を用いた。分析条件は以下のとおりである。カラムは溶融シリカキャピラリーカラム DB5-MS (長さ 30 m, 内径 0.25 mm, 膜厚 0.25 µm)、キャリアーガスはヘリウム (定流量モード: 流量 1 mL/min) である。注入口温度は 320℃ に設定し、50:1 のスプリット法で行った。オープン温度は 50℃ から毎分 8℃ で 320℃ まで昇温した後、320℃ で 10 分間保持した。質量分析計の分析条件は以下のとおりである。イオン化法は電子衝撃イオン化 (EI) 法でイオン化電圧は 70 eV である。インターフェイス温度は 230℃ にし、測定質量範囲は m/z 35~600 で測定した。

トータルイオンクロマトグラム (TIC) を測定後、マスクロマトグラム (MC) に表示切替える際に、選択した

¹ 警視庁科学捜査研究所: 100-8929 東京都千代田区霞ヶ関 2-1-1

Table 1 Major amino acid included in calf-skin collagen, pig-skin collagen, wool, and silk

Calf-skin collagen ¹⁶⁾	Pig-skin collagen ¹⁷⁾	Wool (Keratin) ¹⁸⁾	Silk (Fibroin) ¹⁹⁾
Gly 33.0%	Gly 32.8%	Cystine 11.6%	Gly 43.6%
Pro 12.1	Hyp 12.5	Glu 11.6	Ala 29.7
Ala 11.9	Pro 11.2	Ser 11.4	Ser 16.2
Hyp 9.4	Ala 9.9	Gly 10.1	Tyr 12.8
Glu 8.0	Glu 7.0	Leu & Ile 10.0	
Asp 5.3	Arg 4.7	Pro 6.9	
Arg 5.0	Asp 4.5	Arg 6.9	
		Thr 6.25	
		Asp 5.8	
		Ala 5.4	
		Val 4.8	

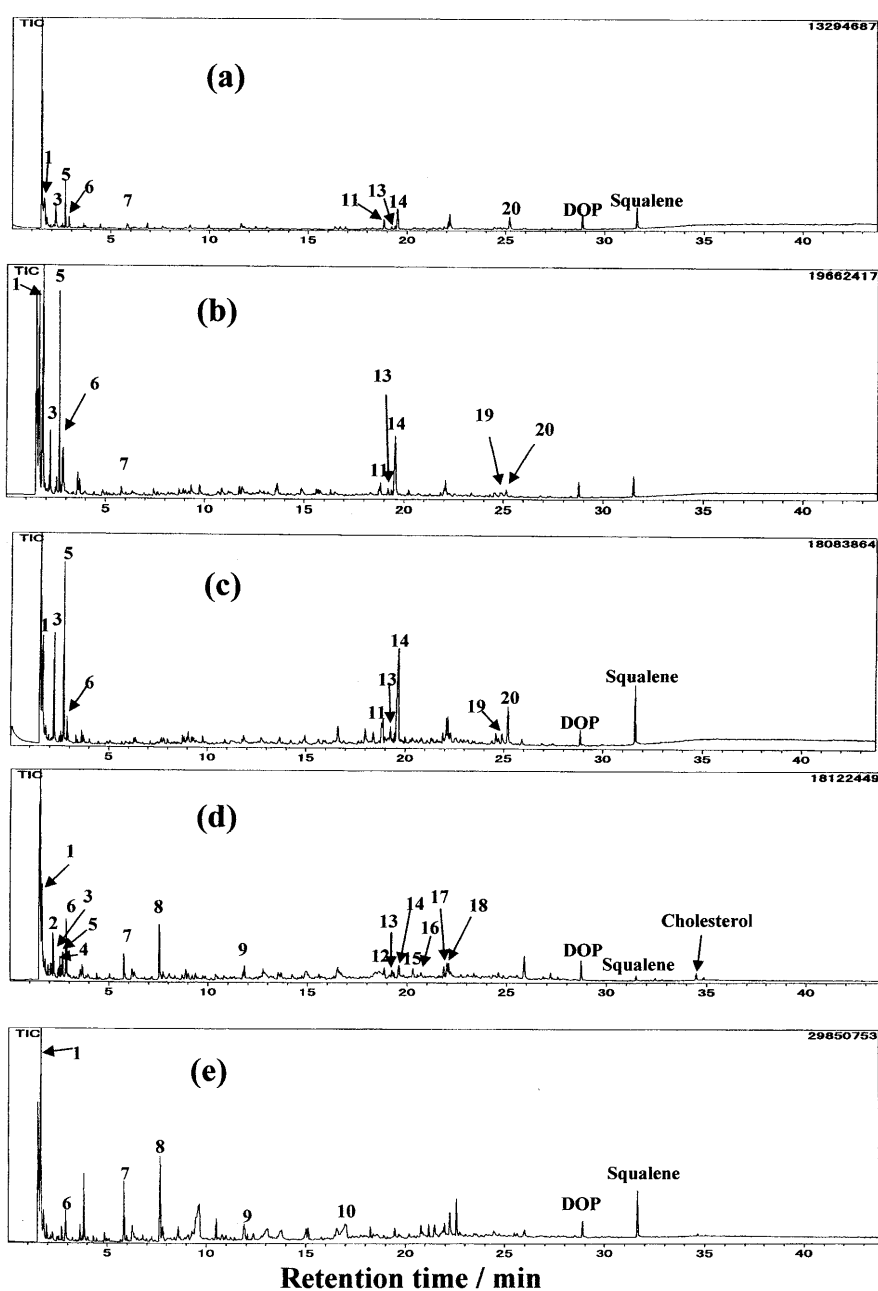


Fig. 1 Total ion chromatograms (pyrograms) of (a) cow leather belt bit, (b) collagen from calf-skin, (c) collagen powder from pig-skin, (d) wool fibers, and (e) silk fibers
Peak No. 1-20 shown in chromatograms correspond to the Peak No. 1-20 in Table 2.

Table 2 Major compounds detected from calf-skin collagen, pig-skin collagen, wool, and silk by pyrolysis-gas chromatography-mass spectrometry

Peak No.	Compound	Retention time/min	Mass spectra data/ m/z	Origin	Collagen ^{g)} (Calf-skin)	Collagen ^{g)} (Pig-skin)	Wool ^{g)}	Silk ^{g)}
1 ^{a)}	Acetonitrile	1.6	<u>41</u> ^{e)} , 40	Ala, Pro	++	+	++	++
2	3-Methylbutanal	2.1	<u>86</u> , 44 , 41, 43, 58, 39, 71	Leu	—	±	+	±
3	Pyrroline	2.2	<u>69</u> , 41	Pro	+	+	±	±
4	Isovaleronitrile	2.6	43 , 41, 39, 55, 68, 82	Leu	±	±	+	—
5	Pyrrole	2.7	<u>67</u> , 41, 39	Pro	++	++	+	+
6	Toluene	2.9	<u>92</u> , 91 , 65, 39	Phe	+	±	++	±
7	Phenol	5.9	<u>94</u> , 66, 65, 39	Try	±	±	+	+
8	p-Cresol	7.7	<u>108</u> , 107 , 77, 39	Tyr	±	±	+	+
9	Indole	12.0	<u>117</u> , 90, 89, 63	Trp	—	—	+	±
10 ^{b)}	Gly-Ala ^{c)} DKP ^{d)}	17.1	<u>128</u> , 85 , 44, 57	Gly-Ala	—	—	—	+
11	Diketodipyrrole	18.8	<u>186</u> , 93, 65, 38, 130	Hyp-Hyp	+	++	—	—
12, 13	Pro-Ala DKP	18.9 and 19.3	<u>168</u> , 70 , 44, 97, 125	Pro-Ala	±	±	±	—
14	Pro-Gly DKP	19.6	<u>154</u> , 83 , 111, 41, 70, 55, 98	Pro-Gly	<u>++</u> ^{h)}	<u>++</u>	±	—
15, 16	Pro-Val DKP	20.3 and 20.7	<u>196</u> , 70 , 154, 41, 125	Pro-Val	—	—	+	—
17	Pro-Leu DKP	21.8	70 , 154, 41, 86, 43, 55, 125, 139, 167, 195	Pro-Leu	—	—	<u>++</u>	—
18	Pro-Pro DKP	22.0	<u>194</u> , 70 , 41, 96	Pro-Pro	±	+	+	—
19	Gly-Hyp DKP	24.9	<u>170</u> , 86	Gly-Hyp	±	+	—	—
20	Pro-Hyp DKP	25.2	<u>210</u> , 70 , 86, 41, 124	Pro-Hyp	±	+	—	—

a) Peak No.1-9 detected from total ion chromatogram. b) Peak No.10-19 detected from mass chromatogram in m/z 128, 154, 168, 170, 184, 186, 194, and 210. c) Gly: Glycine; Ala: Alanine; Pro: Proline; Val: Valine; Hyp: Hydroxyproline; Leu: Leucine; Phe: Phenylalanine; Tyr: Tyrosine; Trp: Tryptophan. d) DKP: 2,5-Diketopiperazine. e) Masses underlined indicate molecular ions. f) Values in bold indicate base peak. g) Intensity: ++ > + > ± > — (not detected). h) ++ indicates highest peak.

ジペプチド相当の熱分解生成物のイオンの質量電荷比 (m/z) は, Table 1 に示すコラーゲン中に含有するアミノ酸の多い方から4成分 {Gly, Pro, アラニン (Ala) 及び Hyp} の組み合わせ及び文献^{4)~13)}で検出報告のあったジペプチド相当の熱分解生成物を参考にして決めた. モニターイオンは, Hyp-Hyp 由来のジケトジピロールの分子イオン m/z 186 並びに Gly-Ala, Pro-Ala, Pro-Gly, Pro-Pro, Ala-Hyp, Gly-Hyp 及び Pro-Hyp 由来の各 2,5-ジケトピペラジン (DKP) の分子イオン m/z 128, 168, 154, 194, 184, 170 及び 210 である.

2.3 方法

牛革製ベルトの微小片, 牛皮由来のコラーゲン, 豚皮由来のコラーゲン粉末, 羊毛繊維及び絹繊維について, Py-GCMS で分析比較し, 牛革製ベルトの微小片の同定が可能か否かを考察した. そして, 本法の Py-GCMS 分析法と従来法の Py-GCMS 分析法³⁾との比較についても考察した. また, 異なる種類の動物 (牛, 豚, 羊, カンガルー, 駝鳥) の革製品の微小片についても本法を適用し, 相互に比較し

た.

3 結果と考察

3.1 Py-GCMS 分析法による牛革製ベルトの微小片, 牛皮由来のコラーゲン, 豚皮由来のコラーゲン粉末, 羊毛繊維及び絹繊維の比較

3.1.1 各試料の TIC の分析比較 Fig. 1 (a)~(e) にそれぞれ牛革製ベルトの微小片, 牛皮由来のコラーゲン, 豚皮由来のコラーゲン粉末, 羊毛繊維及び絹繊維の各 TIC (パイログラム) を示す. また, Table 1 に, 文献^{16)~19)}から得られた牛皮由来のコラーゲン, 豚皮由来のコラーゲン粉末, 羊毛及び絹に4%以上含まれる主なアミノ酸を示す. 牛革製ベルトの微小片から牛皮由来のコラーゲン及び豚皮由来のコラーゲン粉末に類似したパイログラムが得られ, 羊毛繊維及び絹繊維とは相違する結果が得られ, 牛革, 牛皮, 豚皮と羊毛繊維及び絹繊維とは識別可能で, この識別結果は Table 1 に矛盾しない結果であった. 裁判科学分野では, これまで報告されてきた天然皮革の Py-GCMS 分析法として, 構成アミノ酸の熱分解生成物の

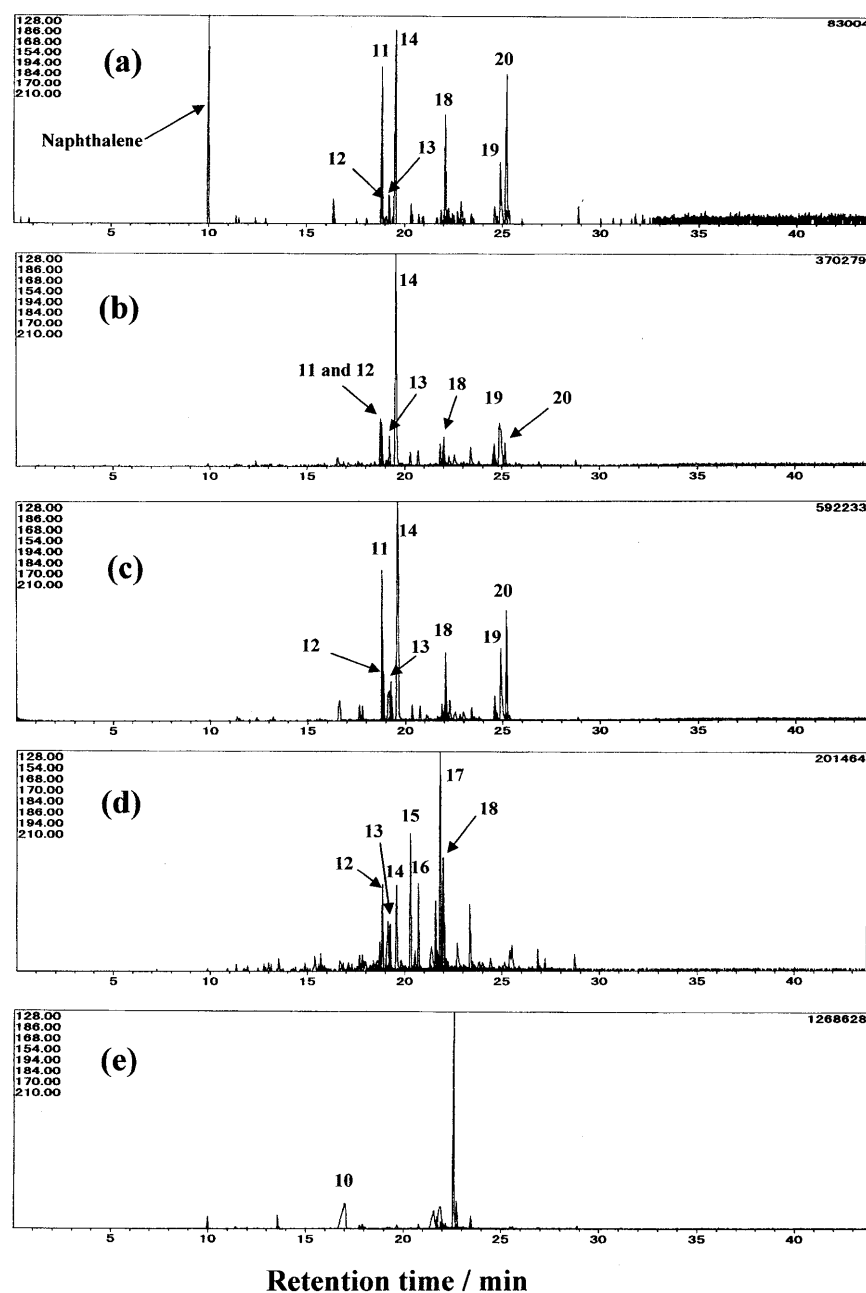


Fig. 2 Mass chromatograms (pyrograms) of (a) cow leather belt bit, (b) collagen from calf-skin, (c) collagen powder from pig-skin, (d) wool fibers, and (e) silk fibers
Peak No. 10-20 shown in chromatograms correspond to the Peak No. 10-20 in Table 2.

分析法がある³⁾。この方法で解析する主な成分は Table 2 に示すピーク No.1~9 の検出化合物に相当し、いずれも保持時間 15 分以内に検出され、本研究結果でもその報告結果とは矛盾しなかった。しかしながら、検出された熱分解生成物 No.1~9 の由来成分として推測されるアミノ酸 (Table 2 の Origin に示す) と Table 1 に示す主な構成アミノ酸とを比較すると、天然皮革の構成アミノ酸の熱分解生成物の分析法³⁾では天然皮革の主成分であるコラーゲンの主な構成アミノ酸の Gly や Hyp 由来の熱分解生成物が明瞭に検出されない欠点が認められ、これら成分も検出で

きるように解析法又は分析法を検討する必要性が考えられた。

3・1・2 各試料の MC の分析比較 実験の 2 に示す分析条件で測定された牛革製ベルトの微小片、牛皮由来のコラーゲン、豚皮由来のコラーゲン粉末、羊毛繊維及び絹繊維の各 MC (パイログラム) をそれぞれ Fig. 2 (a)~(e) に示す。各試料から検出された主な化合物は Table 2 に示すピーク No.10~20 で、保持時間 15 分以降で検出され、ジペプチド相当の熱分解生成物であった。Fig. 2 (a), (b) 及び (c) に示す牛革製ベルトの微小片、牛皮由来のコラー

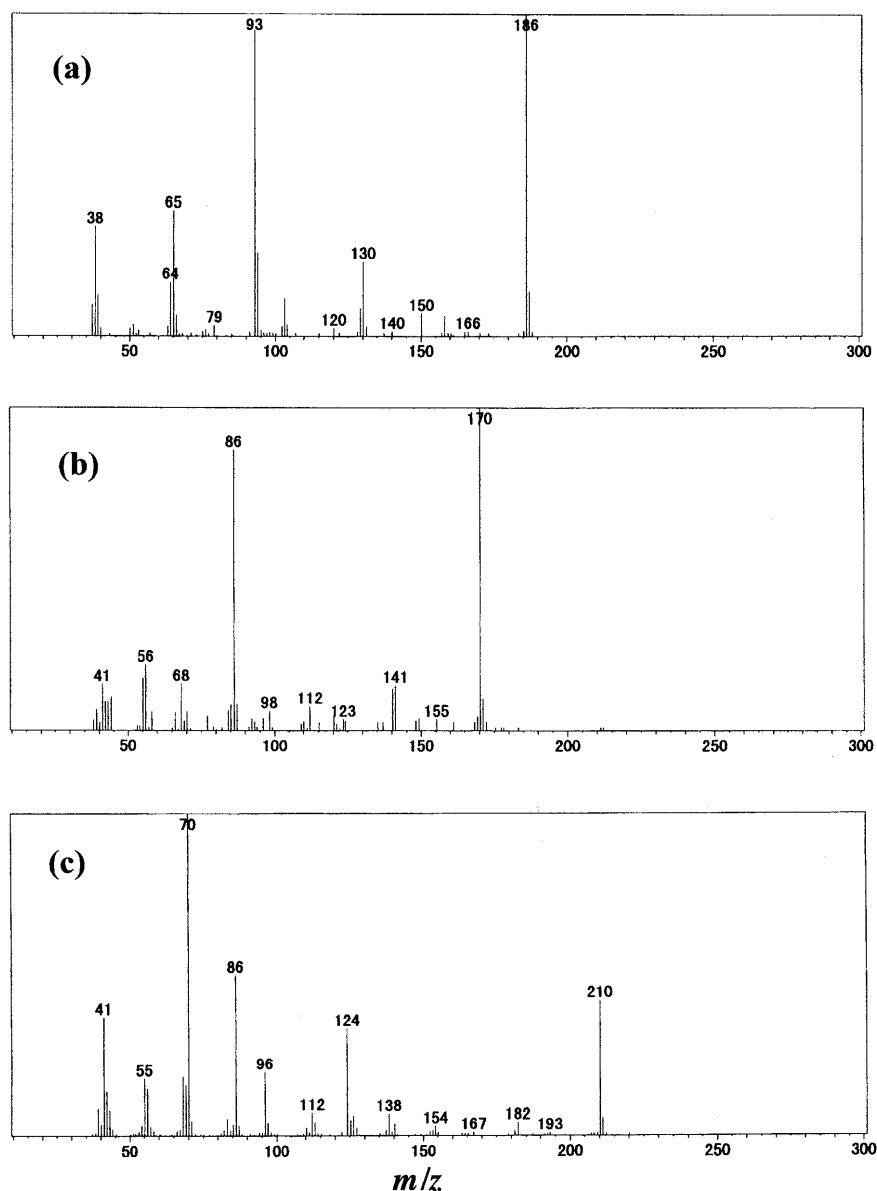


Fig. 3 Mass spectra of (a) diketodipyrrole, (b) 2,5-diketopiperazine (DKP) of glycine and hydroxyproline (Gly-Hyp), and (c) DKP of proline and hydroxyproline (Pro-Hyp)

ゲン, 豚皮由来のコラーゲン粉末の各 MC 間では相互に類似した結果が得られ, いずれもジケトジピロールや Pro-Gly, Pro-Hyp, Pro-Pro, Gly-Hyp 及び微量の Pro-Ala 由来の各 DKP が検出された。これら検出された熱分解生成物のうち Hyp 由来の 3 成分 (ジケトジピロール, Gly-Hyp 及び Pro-Hyp 由来の各 DKP) は, コラーゲンの同定の指標物質⁸⁾⁹⁾¹²⁾¹³⁾であり, それぞれのマススペクトルを Fig. 3 に示す。一方, 今回の分析条件は, モニターイオンをコラーゲンの主な構成アミノ酸の分子イオンに設定したため, 羊毛繊維や絹繊維の最適分析条件ではないが, Fig. 2 (d) 及び (e) にそれぞれ示すように羊毛繊維からは Pro-ロイシン (Leu), Pro-バリン (Val), Pro-Pro, 微量の Pro-Gly 及び Pro-Ala 由来の各 DKP が検出され, 絹繊維からは Gly-Ala 由来の DKP が検出され, 各繊維を特徴付けるジペ

プチド相当の熱分解生成物が検出でき, 各繊維と牛革製ベルトの微小片, 牛皮由来のコラーゲン, 豚皮由来のコラーゲン粉末とは明瞭に識別できた。Table 2 に示すピーク No.10~20 の各マススペクトル及び保持時間の順番はこれまで報告されてきた結果といずれも矛盾しなかった^{4)~13)}。なお, Pro-Ala (Table 2 のピーク No.12 と 13) 及び Pro-Val (Table 2 のピーク No.15 と 16) の DKP がそれぞれ 2 本のピークとして検出されたが, このことについては, G. Chiavari ら¹⁰⁾¹²⁾¹³⁾が報告しているように DKP 環に対して 2 つの側鎖がシスとトランスの立体配置をした 2 つの異性体が熱分解の際に形成されたためと考えられた。したがって, 繊維状の形態が認められた微小片が, 本分析の結果, 更に, Hyp 由来の 3 成分及び Pro-Gly, Pro-Ala, Pro-Pro の各 DKP が検出されれば, Table 1 に示すコラー

Table 3 Major compounds detected from various types of leathers by pyrolysis-gas chromatography-mass spectrometry

Peak No.	Compound	Cow leather-A ^{c)}	Cow leather-B ^{c)}	Pig leather ^{e)}	Sheep leather ^{c)}	Kangaroo leather ^{e)}	Ostrich leather ^{e)}
1 ^{a)}	Acetonitrile	+	+	++	+	+	+
2	3-Methylbutanal	±	±	—	±	±	±
3	Pyrroline	+	+	+	+	+	+
4	Isovaleronitrile	±	±	±	±	±	±
5	Pyrrole	++	++	++	++	++	++
6	Toluene	+	+	+	+	+	+
7	Phenol	±	—	—	—	—	—
8	p-Cresol	±	±	±	±	±	±
9	Indole	—	—	±	±	—	—
	Naphthalene	++ ^{h)}	±	±	+	±	+
10 ^{b)}	Gly-Ala DKP	—	—	—	—	—	—
11	Diketodipyrrole	++	+	+	++	++	+
12, 13	Pro-Ala ^{c)} DKP ^{d)}	±	±	±	+	±	±
14	Pro-Gly DKP	++	++	++	++	++	++
15, 16	Pro-Val DKP	—	—	—	—	—	—
17	Pro-Leu DKP	—	—	—	—	—	—
18	Pro-Pro DKP	+	+	+	+	+	+
19	Gly-Hyp DKP	+	+	+	+	+	±
20	Pro-Hyp DKP	++	++	++	++	++	++

a) Peak No.1-9 detected from total ion chromatogram. b) Naphthalene and Peak No.10-19 detected from mass chromatogram in m/z 128, 154, 168, 170, 186, 184, 186, 194, and 210. c) Gly: Glycine; Ala: Alanine; Pro: Proline; Val: Valine; Hyp: Hydroxyproline. d) DKP: 2,5-Diketopiperazine. e) Intensity: ++ > + > ± > — (not detected). h) ++ indicates highest peak.

ゲンの主なアミノ酸は検出されたことになり、その場合、天然皮革製品と考えられ、羊毛や絹等の他のタンパク質繊維製品と識別可能である。

3.2 本法の Py-GCMS による各種動物の革製品の微小片の比較

牛革製ベルト（牛革 A）、牛革製ジャンパー（牛革 B）、豚革製財布、羊革製手袋、カンガルー革製布、駝鳥革製バッグの各種動物の革製品の微小片について従来法³⁾及び本法による Py-GCMS 分析を適用して得られた結果を Table 3 に示す。いずれの方法でも各試料から得られたコラーゲン由来の主な熱分解生成物（ピーク No.1～20）は定性的には類似した結果が得られ、定量的にもわずかな相違が認められたが、動物種の相違による顕著な差は得られなかった。また、本分析法では、コラーゲンから作られたゼラチン粉末からも豚皮由来のコラーゲン粉末と類似した分析結果が得られた。そして、ケラチンを主成分とする人の表皮、人の爪、カシミア等の他の獣毛繊維でも、羊毛繊維の分析結果と類似した結果が得られ、コラーゲンとは識別できた。したがって、ケラチンを主成分とする手垢等で汚染された皮革微小片試料においても、本分析法により天然皮革製品由来か否かの識別が可能と考えられた。

3.3 本分析法による皮革試料の必要量

これまで報告されている Py-GCMS による天然皮革製品試料の分析は約 100 µg で行われており³⁾、そして、天然のタンパク質繊維の分析は約 20～50 µg で行われている¹⁴⁾¹⁵⁾。そこで、本実験ではまず約 200 µg の天然皮革試料を切り取り、それを更に半分に切り取って約 100 µg の試料を 2 つ調製し、そして、更に、その 1 つを半分に切り取って約 50 µg の試料を調製するといった操作を繰り返して行って、天然皮革試料約 100, 50, 25, 12.5 µg を調製した。それら試料を本分析法に適用したところ、約 25 µg まではコラーゲンの同定に必要なジケトジピロールや DKP が熱分解生成物として検出できたが、約 12.5 µg においては、それら熱分解生成物を同定できる明瞭なマススペクトルは得られなかった。したがって、本分析法は皮革試料が約 25 µg 以上あれば皮革製品の同定が可能と考えられた。

4 結 言

本研究で報告した Py-GCMS による天然皮革微小片から検出されるジペプチド相当の熱分解生成物（ジケトジピロールや DKP）の分析法は、試料量約 25 µg 以上あればアミノ酸の主な組成やジペプチド単位の配列の知見が得られ、そして天然皮革の同定可能な指標物質として Hyp 由来のジペプチド相当の熱分解生成物も検出できる。また、本法で解析する天然皮革から由来したジペプチド相当の熱

分解生成物は、他の多くのプラスチックの熱分解生成物や油類からは検出されないため、従来法³⁾に比べて本法は汚染による分析の妨害は受けにくい。したがって、本法は、牛、豚等の動物の種類の異なる天然皮革の識別は困難であるが、天然皮革微小片の分析法として、極めて有効な分析法と考えられる。

文 献

- 1) D. J. S. Hulmes, A. Miller, D. A. D. Rarry, K. A. Piez, J. Woodhead-Galloway : *J. Mol. Biol.*, **79**, 137 (1973).
- 2) P. Bornstein, W. Traub : "in *The Proteins*", H. Neurath and R. Hill, eds, Vol. IV, 411-632 (1979), (Academic Press).
- 3) 土橋 均, 三木昭宏 : 衛生化学, **34** (5), 430 (1988).
- 4) M. Langhammer, I. Luderwald, A. Simons : *Fresenius Z. Anal. Chem.*, **324**, 5 (1986).
- 5) A. C. Stierle, J. H. Cardellina II, G. A. Strobel : *Proc. Natl. Acad. Sci. USA*, **85**, 8008 (1988).
- 6) A. D. Hendricker, K. J. Voorhees : *J. Anal. Appl. Pyrolysis*, **36**, 51 (1996).
- 7) P. F. van Bergen, H. A. Bland, M. C. Horton, R. P. Evershed : *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **61** (9), 1919 (1997).
- 8) B. A. Stankiewicz, J. C. Hutchins, R. Thomson, D. E. G. Briggs, R. P. Evershed : *Mass Spectrometry*, **11**, 1884 (1997).
- 9) H. N. Poinar, B. A. Stankiewicz : *Proc. Natl. Acad. Sci. USA*, **96**, 8426 (1999).
- 10) S. A. Buckley, A. W. Scott, R. P. Evershed : *Analyst*, **124**, 443 (1999).
- 11) I. Kogel-Knabner : *Organic Geochemistry*, **31**, 609 (2000).
- 12) G. Chiavari, S. Prati : *Chromatographia*, **58** (9/10), 543 (2003).
- 13) G. Chiavari, G. Lanterna, C. Luca, M. Matteini, S. Prati, I. C. A. Sandu : *Chromatographia*, **57** (9/10), 645 (2003).
- 14) 竹腰裕二, 佐藤清人, 菅野 進, 河瀬章司, 木方正, 鶴飼茂夫 : 衛生化学, **42** (1), 74 (1996).
- 15) Y. Takekoshi, K. Sato, S. Kanno, S. Kawase, T. Kiho, S. Ukai : *Forensic Sci. Int.*, **87** (2), 85 (1997).
- 16) G. G. Marie-Madeleine, B. Laurence, C. Christine, D. Patric, H. Daniel : *Biomaterials*, **21**, 899 (2000).
- 17) <<http://www.collagenya.com/shop/data.html>>.
- 18) 森 昇, 中島哲生 : "被服材料学", (1986), (さんえい出版).
- 19) H. M. Rauen : "Biochem. Taschenbuch.", 216 (1956), (Springer, Berlin Heidelberg New York).

Identification of Small Bits of Natural Leather by Pyrolysis Gas Chromatography/Mass Spectrometry

Shoji KURATA¹ and Keiko ICHIKAWA¹

¹ Criminal Investigation Laboratory, Metropolitan Police Department, 2-1-1, Kasumigaseki, Chiyoda-ku, Tokyo 100-8929

(Received 27 February 2008, Accepted 17 May 2008)

The analysis of diketodipyrrole and 2,5-diketopiperazines, detected as pyrolysis products from collagen, which is a main component of natural leathers, by pyrolysis gas chromatography-mass spectrometry (Py-GCMS), was examined for the development of a forensic identification method of small bits of the natural leathers used in this study. Natural leather samples (very small pieces) from the five kinds of animals, such as cow, pig, sheep, kangaroo, and ostrich, collagen from calf-skin, collagen powder from pig-skin, wool fibers, and silk fibers were used as samples. The results of Py-GCMS analysis showed that natural leather samples from five kinds of animals were composed of collagen, which was distinguished from the other protein fibers, such as a wool fiber and a silk fiber. The discrimination of the leather samples from five kinds of animals was difficult. However, if a leather samples with a weight of more than approximately 25 µg existed as a sample, the Py-GCMS analysis examined in this study could detect a diketodipyrrole and 2,5-diketopiperazines corresponding to dipeptides, which were composed of major amino acids, such as glycine (Gly), proline (Pro), alanine (Ala), and hydroxyproline (Hyp) from collagen. Accordingly, the analytical method by Py-GCMS shown in this study can be newly applied to the forensic identification of small samples of natural leathers.

Keywords : Py-GCMS ; collagen ; leather ; diketopiperazine ; identification.